

Doc. 2 - 1/8

Partial Translation

<Document 2> (Hand book of film-using technology)

Page 182, third to first lines from bottom:

It is known that pure water easily absorbs (dissolves) a gas as well so thus rapidly vary in purity. There are data showing that its pH varies with the passage of time due to CO₂ in the air. Specifically, when being left in the air without being stirred, pure water reaches equilibrium in about 7 minutes and 30 seconds (Table 3.4.4).

Page 183, Table 3.4.4:Table 3.4.4: Rate at which CO₂ in the air dissolves into deionized water

Time (seconds)	pH	Time (minutes)	pH
0	6.960	2.5	6.263
10	6.928	3	6.198
20	6.702	3.5	6.160
30	6.526	4	6.141
60	6.434	4.5	6.129
90	6.400	5	6.103
120	6.315	5.5	6.091
		6	5.999
		6.5	6.004
		7	5.960
		7.5	5.947

Doc. 2 - 2/8

著者略歴

大矢晴彦 (おおや・はるひこ)
 1936年 佐賀県に生れる。
 1958年 東京大学工学部卒業。
 1960年 昭和電工㈱に入社。
 1964年 昭和電工中央研究所に勤務。
 1967年 Div. of Appl. Chem. National Research Council of Canada.
 1969年 横浜国立大学工学部助教授、現在に至る。
 工学博士。

著書 "Reverse Osmosis", "膜分離技術の応用", "逆浸透プロセス", "高脱水膜技術", "脱水工学", "膜による分離法" (いずれも共著), 逆浸透法・膜外脱水法工理論。
 現住所 東京都新宿区高田馬場 2-8-18.

逆浸透法・膜外脱水法工応用
膜利用技術ハンドブック

©1978

昭和53年6月30日 初版第1刷発行

著者 大矢 晴彦

発行者 原田 宏

発行所 株式会社 幸喜堂房
 東京都千代田区外神田 1-5-2
 TEL 東京(253) 1891(代表)
 銀行口座 東京1-51894番

3058-0055-2707 印刷・祥文室／型本・新里製本

本書の内容の一部あるいは全部を無断で複写複製(コピー)することは、法律で認められた場合を除き、著作者および出版者の権利の侵害となりますので、その場合には予め小社あて許諾を求めて下さい。

Doc. 2 — 3/8

178

3. 淡水化・超純水への応用

3.3.5 おわりに

海水淡水化技術としての逆浸透法は、特に省エネルギーという点で、わが国のような石油輸入国にとっては極めて魅力的なプロセスである。1m³の淡水を造るコストも、逆浸透膜が半永久的に使え、設備の償却費などを考慮せず電力費と多少の薬品費だけとすれば100円/m³以下が可能であり、現行の水道料金にも匹敵する。残念ながら、現在では高脱塩率の膜が開発されてからまだ日が浅く、耐圧性を考えると膜の寿命は1~3年とみるのが妥当であり、モジュール交換費がエネルギー費と同程度になってしまふ。

造水促進センターでの実験を通して見ても、前処理方法などについて多くの知見を得ることができたが、1段脱塩用としてコマーシャルベースに乗っている膜ですら、高脱塩率を維持してゆくために特殊な薬品での膜再生など技術的ソウハウを必要とする。ただし、UOPスペイタル型; Du Pont 中空糸型のモジュールについて、まがりなりにも6000時間の運転実績を得ることができ、実用化に対して前途に明るい見通しがついたといえる。また、まだ2段脱塩の段階ではあるが、固産氷についての実験も開始しており、近い将来には安価で性能の良いモジュールの入手も可能であろう。

1976年には、脱塩に関する国際会議(第5回海水淡化国際シンポジウム、第1回アメリカ大陸脱塩会議)が二つ開かれ、その論文集からも逆浸透法への関心の高まりが感じられる。残念ながら、OWRTの試験所での実験は1976年度をもって一たん終了し、膜開発は民間ベースに移ると聞く。おそらく、中空糸型 B-10 モジュール、PA-300 膜といったように、膜開発もある技術的水準まで達したと判断し、今後は世界各地への造水装置普及に力が注がれるのであろう。

造水促進センターでの実験は、予算的にもアメリカ合衆国OWRTとは比較にならないが、500m³/day 程度のパイロットプラントの建設も計画されており、海水脱塩実用化のための実験を進めてゆく予定である。

(国定勇一)
造水促進センター

3.4 電子工業用水

3.4.1 電子工業と超純水

1950年代に入り電子産業は世界的傾向として、半導体素子、光電管などの電子部品・素材の開発、ソフトウェアの開発など、加速度的な技術革新が続いている。これらの結果から、高精度化、高速化、小型軽量化、省部品化、簡易操作化が可能となり、将来に向ってますますニーズが高まりつつある。表3.4.1は1976年8月に野村週報が伝えたもので、この方面的技術の進展をよくあらわしている。このように電子工業では、デバイス(部品)技術の高度の発達と集合から成り立っているため、各部品からはじまって超LSI集積回路

Doc. 2 - 4/8

8.4 電子工業用水

179

表8.4.1 半導体の技術革新

	トランジスタ	IC	LSI	超LSI	人間頭脳
時代(昭和年)	30	40~	50~	55~	
微細度 (部品の表面数) 10cm 角の立方体に 入る数(部品換算)	3個 ~150	30~60個 600万	1000~ 10000個 1億	数百万個 数十億~ 百億	数百万個

に到る製造工程中、何回も繰り返される純水による洗浄は大変重要になっている。すなわち、これに必要な洗浄水の純度の程度は、目的によってはその製品の可否を決定し、歩留りを左右して製品の原価にはね返って、最終的に企業の採算性に影響を与える。換言すれば、純度の高い純水が入手できるようになったればこそ、今日の半導体工業の隆盛があるといっても過言ではあるまい。

電子工業で使われる純水は、すべてが比抵抗 $18M\Omega \cdot cm$ を必要とするわけではないが、特に①撮像管のターゲットの製造工程用、②半導体デバイスの製造工程における洗浄用・処理用薬液の調製や酸化用水には最も高度の純水を必要とするといわれている。このように、製品に関する技術は日進月歩で、その機構は複雑化し、微細化され、それに伴って使用する水の純度も、より高度な水質への挑戦を強いられている。この純度の高い純水を、超純水 (ultra pure water) と呼んでいる。超純水という言葉の定義についての定説はないが、電子工業界では^{x=10}、比抵抗 $15 \sim 18 M\Omega \cdot cm$ ($25^\circ C$)、粒子数が公称約 100 個/ ml 以下、最大粒子径 $0.5 \mu m$ 、有機物含有量 $1 mg/l$ 以下であることをその要領としている。

したがって、一般の天然水から超純水を製造する場合、最も重要な点としては、次の三点があげられる。

- (1) 磁細粒子の除去。
- (2) イオン種の除去—残留イオン量の極端少化。
- (3) バクテリア・スライムなど有機微生物の除去。

1950年代初期、半導体製造に純水が必要とされた当時、直圧界圧あるいは、臨界圧高圧ボイラーが実用化されており、ボイラー用水として高純度の純水が、イオン交換樹脂を用いて製造されていたので、半導体型造用にもこの方法による純水製造法が採用された。

直圧界圧ボイラーでは水に含まれる全固形分の量 (TDS) が $500 ppb$ 、比抵抗は $1.0 M\Omega \cdot cm$ ($25^\circ C$)、臨界圧ボイラーでは、TDS が $50 ppb$ 、比抵抗は $6.0 M\Omega \cdot cm$ ($25^\circ C$) 程度以上の水質が要求され、装置メーカーは、これに応えて装置を完成させた。

電子工業界でも、TV用プラウン管の製造における洗浄用水に始まり、半導体素子製造の洗浄用水として、これと同程度あるいは、それ以上の水質が要求された。特に半導体素子製造の分野での技術的進歩は目ざましく、IC、超LSI とその性能の進歩は素子を高度に

Doc. 2 — 5/8

180

3. 淡水化・超純水への応用

精密化し、それに伴う水質も TDS 5ppb、比抵抗 18MΩ·cm (25°C) と理論純水に近い要求がなされるに至った。

一方、比抵抗は 18MΩ·cm (25°C) と理論純水に近くても、ウイルスやバクテリアなど比抵抗に現われない微粒子が存在する水を洗浄水として使用すると、製品の歩留りは著しく低減されるので、電子工業での洗浄水は病院における無菌室と同様な考え方が必要であり、超高压ボイラー用水と異なった意味の高度な水質が求められている。

3.4.2 水の性質

水が酸素と水素の化合物であり、組成式として H₂O で示されることは良く知られていることである。しかし、酸素と水素を常温で反応させ、水を作ることは困難であり、反応を進行させるためには活性化エネルギーを与える必要がある。例えば、800°C 以上の放電気にすると、電気火花や光を作用することにより、活性化エネルギーを与えなければならない。

本素にその解離熱 101.9kcal/mol 以上のエネルギーを与えると、水素は解離を起こし、酸素と反応して水ができる。もちろん、活性化した分子同士が接触しても、その条件によって反応速度(状態)に差異がある。

表 3.4.2 酸素と水素混合物より
水の生成する割合

温度 (°C)	H ₂ O 生成量 (%)
200	0.12
300	9.8
500	56.4
825	98

表 3.4.2^a では酸素と水素の混合物より生成する、水の割合と温度の関係を示したものである。このようにして得られた水は純粋な水であるが、通常われわれの周囲に存在する水は、純粋に H₂O のみで存在することはほとんどなく、何らかの形で不純物を含んでいる。これは水分子の構造から、直線的に H-O-H が結合しているのではなく、双極子能率を有するためである。例えば、NaCl のような電解質では Cl⁻ を双極子の陽極が、Na⁺ を陰極が引きつけ、その力が Na⁺ と Cl⁻ の間の相互引力にまさる場合は、電解質を水自身の分子運動の中に入れてしまう。金属のように導電性のあるものでは、水が金属に近づくと、金属表面に水の双極子の対になる電荷を集め、互いに引合い、金属面に水が付着する。

飽和炭化水素のように無極性の物質や導電性のない物質は、水と接しても溶解現象を起さないが、前述の電解質や双極子を有する物質あるいは金属に対して、水は非常に溶解させやすい性質を有している。したがって、ほとんどの場合、水は何らかの不純物を含んでいるのが普通である。

他方、不純物を水から除去する方法は、完全ではないが昔からいろいろと研究されている。対象となる水の状態により若干の差異はあるが、基本操作としては、蒸留法(蒸発-凝縮)、凍結法(凍結-融解)、イオン交換法、電気透析法、溶媒抽出法、逆浸透法などが

Doc. 2 — 6/8

3.4 電子工業用水

181

あげられる。

Thiessen および Hermann は、 $1.5 \sim 2.0 \times 10^{-4} \text{ U/cm}$ (25°C) 程度の水から、蒸留法を用いて、 $0.065 \sim 0.08 \times 10^{-4} \text{ U/cm}$ (25°C) の水を得ている^{④-⑥}。図 3.4.1 はその装置であり、ガラス製容器 K_1 に試料水を入れ、マッフル炉 O_1 で $80 \sim 90^\circ\text{C}$ に熱しながら、NaOH で洗気した窒素ガスをガス洗浄器 A を通して容器に通気し、水中の気体を窒素ガスで置換する。水中を通ったガスは弁 H_2 を経て、大気中に放出される（弁 H_1 は閉）。20～30 時間通気後、弁 H_2 を閉じ、ガラス容器中の試料を石英ガラス製レトルト K_2 に移行させ、弁 H_2 を開、弁 H_1 を閉とすると、試料の移行は止まる。 K_2 の試料はマッフル炉 O_2 により加熱され、さらに O_2 により過熱すると、窒素ガス気流中で蒸留され、純水が得られる。純度は導電率測定用セル 5 により検出される。このようにして、上記のように相当純度の高い水を得ている。しかし、この水でも少なくとも K_2 では、窒素ガスが飽和した状態にあり、さらに容器からの不純物の溶出が、わずかではあるが予想されるので、理論的に純粋な水とはいえない。

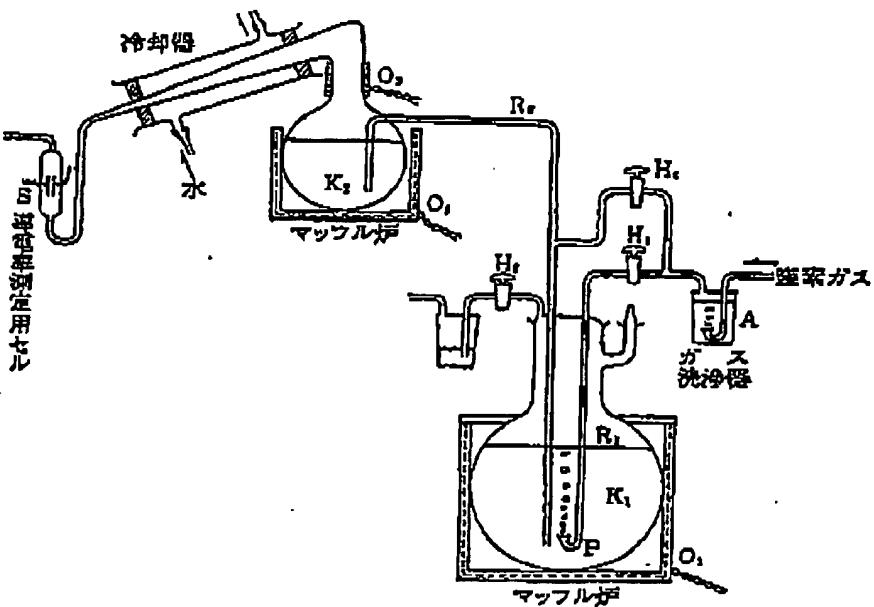


図 3.4.1 Thiessen-Hermann の超純水製造装置

3.4.3 水の純度

純粋な水を得ることが非常に困難であることは先に述べたが、逆に純粋に近い水は種々の物質を良く溶かす溶媒でもあり、hungry waterとも呼ばれている。水の純度を示す尺度は、一般の物質の純度の場合と同様、含有不純物質の量を分析することによって定め得

Doc. 2 — 7/8

182

3. 淡水化・超純水への応用

るが、純度が高くなればなるほど、含まれている不純物の量は微量となり、分析は困難となる。不純物の含有量が少なくなるにつれて、不純物含有量を示す単位も ppm (parts per million) から ppb (parts per billion) と微量を示すものが使われるようになつた。さらに分析技術が進歩すれば、将来、 ppt (parts per trillion) が用いられることも予想される。

今、99.999999% 純度の水が得られたとしても、その水には 0.01ppm、すなわち 10ppb の不純物が残存しており、不純物が NaCl であるとすれば、約 10^{17} 個のそれぞれのイオンが 1L 中にお存在していることになる。水中に存在する不純物は電解質物質だけでなく、微細な粒子、溶存ガスや揮発性物質もあるが、通常水に溶解している物質の多くは、電解質であることに注目し、その溶解イオン量を測定して、水の純度を定めることが考えられた。それが導電率または比抵抗である。導電率は、その水溶液中の電荷を持つ粒子の移動の結果を示すもので、イオン濃度、イオン価、イオンの輸率といった要素により定まり、次の式で示される¹⁻¹⁰。

$$X_1 = \sum n_i v_i l_i \quad (3.4.1)$$

ここで、

n_i : 水溶液 1ml 中の当該イオン数。

v_i : 当該イオンのイオン価。

l_i : 当該イオンの当量導電率。

当量導電率は輸率により定まるもので、次式で示される。

$$l_i = F \mu_i \quad (3.4.2)$$

ここで、

F : ファラデー定数 (96 491 クーロン)

μ_i : 当該イオンの輸率 (cm/sec)

理論純水には、 H^+ と OH^- のみが存在するのであるから、その比抵抗は、

$$X_{H_2O} = l_{H^+} \cdot [H^+] + l_{OH^-} \cdot [OH^-] \quad (3.4.3)$$

で与えられる。

ここで、 l_{H^+} および l_{OH^-} はそれぞれ、 H^+ および OH^- の当該導電率であり、 $[H^+]$ 、 $[OH^-]$ は平衡状態におけるイオン濃度である。

Iveson はこの理論式¹⁻¹⁰を計算し、Robinson および Stokes が実測している¹⁻¹⁰。

表 3.4.3 に示したように、比抵抗は水の温度によりその値が著しく変化するので、幾氏あるいは華氏何度における比抵抗であるかを表示しなければならない。

純水はガスも吸収(溶解)しやすく、その純度が急速に変化することが知られている。大気中の CO_2 により、pH が時間的に変化するデータがある¹⁻¹⁰。すなわち、純水を攪拌しないで、大気中に放置した場合、約 7 分 30 秒で平衡に達している(表 3.4.4)。

Doc. 2 - 8/8

3.4 電子工業用水

183

表 3.4.3 純水の比抵抗の計算値と実測値

温 度 (°C)	比抵抗 (MΩ·cm)	
	計算値	実測値
5	62.1	59.8
10	45.5	42.8
15	31.2	31.7
20	26.3	23.9
25	18.3	18.3
30	14.1	13.9
35	9.75	11.3
40	7.66	9.10
45	7.10	7.36
50	5.80	6.00

表 3.4.4 脱イオン水に大気中のCO₂が溶解する速さ

時間(秒)	pH	時間(分)	pH
0	6.960	2.5	6.263
10	6.928	3	6.198
20	6.702	3.5	6.160
30	6.626	4	6.141
60	6.434	4.5	6.129
90	6.400	5	6.103
120	6.315	5.5	6.091
		6	5.999
		6.5	6.004
		7	5.980
		7.5	5.947

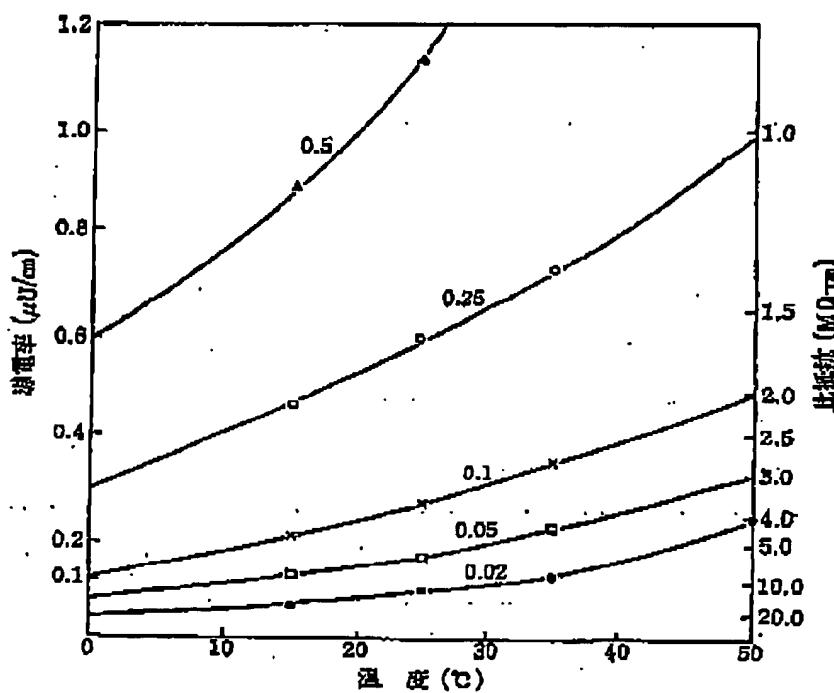


図 3.4.2 固形物含有量と比抵抗および温度の関係

水中に溶解する微量の固形物（塩）をパラメーターとした、比抵抗と温度の関係を図 3.4.2 に示す⁸⁻⁹。図中、パラメーターとしての固形物含有量の単位は mg/l で示されている。